

プロピレンオキサイドプロセス における 新規アセトフェノン水素化法の開発

住友化学(株) 石油化学品研究所
日比卓男
伊藤真哉*1
奥憲章*2
岩永清司
日本オキシラン(株)千葉工場
小池弘文*3

Development of a New Acetophenone Hydrogenation Process for Propylene Oxide Production

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Takuo HIBI
Shinya ITO
Noriaki OKU
Kiyoshi IWANAGA
Nihon Oxirane Co., Ltd.
Chiba factory
Hirofumi KOIKE

Sumitomo Chemical Co., Ltd. has developed a new fixed bed hydrogenation process for acetophenone, which is the by-product of propylene oxide production process, in order to produce α -phenyl ethanol, the raw material for styrene monomers. A new copper catalyst has been developed for this process. The catalyst exhibits high activity per unit weight and high selectivity because of the suppression of side reactions such as hydrogenolysis. The competitive power of the PO/SM process has become stronger compared to the conventional process by using this new hydrogenation technology.

はじめに

プロピレンオキサイド(PO)は、世界で700万トン以上生産されている主要工業製品である。その用途の約70%はポリプロピレングリコールとしてウレタン原料に使用され、残りはプロピレングリコールとして不飽和ポリエステル原料、食品添加剤、化粧品などに使用される。特にアジアを中心としたウレタン需要の伸びが著しく各国のPOメーカーは相次ぐ新設プラントの稼働計画を発表している。

現在工業化されているPOの製造方法の主な方法は以下の方法である。塩素を用いPOを生産する製造方法、POとともにスチレンモノマー(SM)のような併産品を生産する併産法、および当社で実施されているPO単産法である。

これらの中でもPOとSMを併産する方法は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂に次いで、世界で2500万トン生産されている第4の樹脂であるポリスチレン(PS)の原料モノマーを供給する重要な製造方法である。今後、特にアジアではポリウレタン原料のポリプロピレングリコールとPSの両方の需要が増加すると予想される。

本稿では、既存の工業化プロセスの若干のレビューとともに、当社が今回開発した、PO/SM併産法における新規なアセトフェノン水素化法について紹介する。

既存のPO製造プロセス

以下に、各製造方法を紹介する^{1), 2)}。詳しくは既報があるので参照されたい³⁾。

1. 塩素法

プロピレンと塩素と水を反応させて α -および β -クロルヒドリン混合物(9:1)を生成させ、次いで

*1 現職：日本オキシラン(株)

*2 現職：ラービグ・リファイニング・アンド・ペトロケミカル・カンパニー

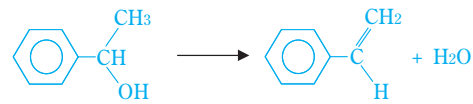
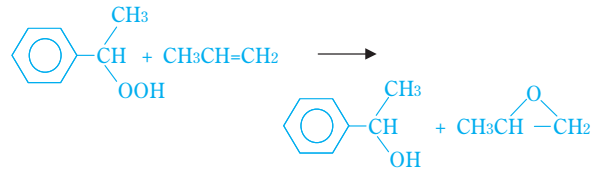
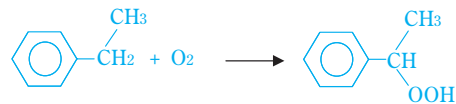
*3 現職：住友化学(株)千葉工場

アルカリ（例えば水酸化カルシウム）と反応させることによりPOを合成する方法である。

2. 有機過酸化物法

(1) PO単産法

当社では、クメンヒドロパーオキシド(CMHP)を用いるPO単産法を開発した。クメンを空気酸化してCMHPを製造し、CMHPとプロピレンから高性能なTi系エポキシ化触媒を用いて α 、 α' -ジメチルベンジルアルコール(CMA)とPOを得て、CMAを水素化し、クメンとし、クメンを循環して用いる生産方法である。



(2) 併産法

有機過酸化物法は、1970年代にHalcon社とAtlantic Richfield社（後のARCO社）により開発されたのが始めである。エチルベンゼン法においてはエチルベンゼンヒドロパーオキシド(EBHP)を有機過酸化物として用いてプロピレンを間接的にエポキシ化することによりPOを合成する。併産物としてスチレンモノマー(SM)を生成する。PO/SM併産法の代表的なメーカーはLyondellBasell社とShell社であり、国内では日本オキシラン(株)のみが実施している。近年のPO新設プラントは併産物の需要動向を反映してこのPO/SM併産法が採用されている。以下にPO/SM併産プロセスの場合を説明する。

まず、エチルベンゼンを空気酸化してエチルベンゼンヒドロパーオキシドを生成する。この際にアセトフェノンが副生する。次いで、エポキシ化触媒の存在下、エチルベンゼンヒドロパーオキシドとプロピレンを反応させ、 α -フェニルエタノールとPOを生成する。生じた α -フェニルエタノールは酸触媒の存在下で脱水されSMとなる。エポキシ化触媒としては、Mo系の均一系触媒⁴⁾やTi担持シリカ系の不均一系触媒^{5), 6)}が使用されているようである。

この有機過酸化物法はヒドロパーオキシドの酸化力を上手に利用しており、塩素のような副原料

を必要としないという優れた特徴を有する。併産物は、エチルベンゼン法ではPO 1トンあたり約2.5トンのスチレンである。

従来のEBHP法によるPO/SM製造プロセス

Fig. 1 (SRI Consulting⁷⁾) にプロセスを示した。

本製造法は下記の工程から構成されている。

- ① エチルベンゼン(EB)を空気酸化して、副生アセトフェノン(ACP)を伴うエチルベンゼンヒドロパーオキシド(EBHP)を得る酸化工程
- ② エポキシ化触媒の存在下、EBHPとプロピレンから α -フェニルエタノール(α PE)とPOを得るエポキシ化工程
- ③ ACPを含む α PEを脱水してSMを得る反応蒸留工程
- ④ 蒸留分離されたACPを水素化し、得られた α PEを脱水工程へリサイクルする水素化工程
- ⑤ POを精製するPO精製工程

工程④における従来のプロセスでは、副生するACPを高圧(8.4MPa、SRI Consulting)にて α PEに水素化して、脱水工程へリサイクルを行い、EB原単位を向上させている。

以上のPO/SMプロセスではEB酸化工程において5~10%のACPが副生し、また、エポキシ化工程においても数%のACPが副生している。

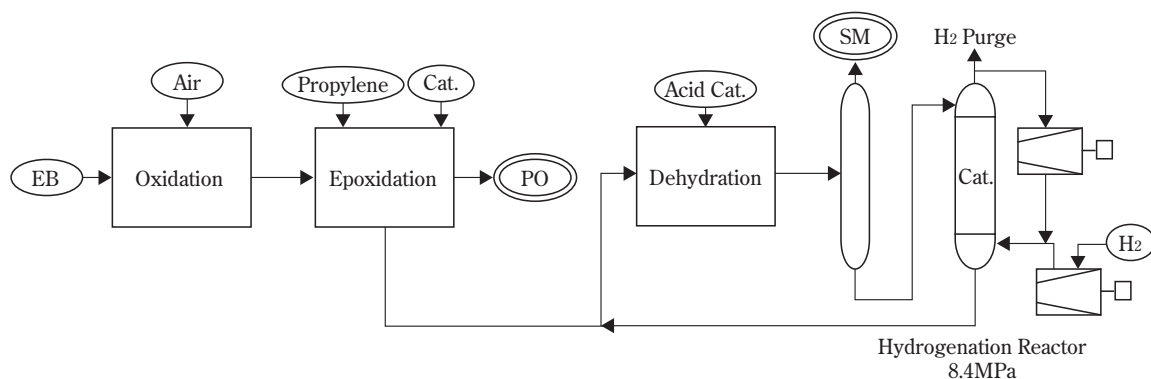


Fig. 1 LyondellBasell process and Shell process (SRI Consulting⁷⁾)

住友化学(株)におけるPO / SMプロセス競争力向上の検討

1. 新規ACP水素化触媒の開発

従来のプロセスではACPを水素化するために高圧の水素とACPに対して過剰の水素を必要とする課題があった。また、反応面においてもEB等の副生があり十分な収率が得られなかった。これらの諸課題を解決するために、高活性で、高選択率な新しい触媒の開発に挑戦した⁸⁾。

(1) 活性の向上

ACP水素化触媒としてはCuO-ZnO (SRI Consulting⁷⁾)、CuO-Cr₂O₃⁹⁾などの銅系触媒が使用できることが知られている。

ACPの水素化に担持貴金属触媒を用いた場合には、Fig. 2に示す様にPd-カーボン粉末で水素化すると最初にαPEが生成し逐次的に酸があると容易に水素化分解を生じEBが生成する。Pdを用いてαPEを選択率良く得ることは難しいとされている。Rh-カーボン粉末を用いると同様にαPEが生成するが逐次的にシクロヘキシルエタノールが生成する^{10), 11)}。

以上の様に担持貴金属触媒の場合にはベンゼン核の水素化、ヒドロキシ基の水素化分解が生じるため、これまで副反応の起こりにくい銅系の触媒が用いられて来た。

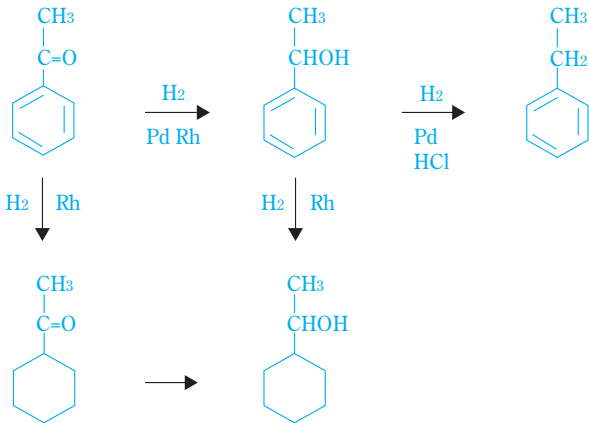


Fig. 2 Hydrogenation of acetophenone over Pd, Rh^{10), 11)}

銅触媒は水素化触媒として、広く用いられて来たが、シントリングが起こりやすいので、ZnO、Cr₂O₃などとの複合酸化物として熱安定性を向上させて実用化されてきた。銅は金属の中でもシントリングが起こりやすい傾向があり、水素還元によっても比較的容易に還元される (Table 1)¹²⁾。

Table 1 Reduction temperatures of metal oxides

Metal	Pd, Pt, Rh, Ru	Ni	Cu	Co
Reduction Temperature/°C	room temp.	350	180	450

近年、環境や人への安全面に対する配慮から脱クロム触媒を指向する傾向にある。我々は、ACP水素化触媒の高活性化の検討においてCuO-SiO₂を基本とする新しい銅系触媒の開発を行った。銅のシントリング防止剤としては古くからZnO、Cr₂O₃以外にもCeO₂、MgOなどの塩基性化合物が知られているが¹³⁾、我々はシントリング防止としてSiO₂と塩基性化合物を併用することを検討した。

Table 2にCuO-SiO₂触媒において塩基性化合物を用いる処理を行った場合とそうではない場合の小実験における比較を示した。塩基性化合物には様々なものが挙げられるがここでは特定の塩基性化合物の場合について比較した。

触媒をオートクレーブに入れ、ACPの水素化反応を行い、触媒1g当たりの水素化活性を比較した。

Table 2の結果から塩基性化合物を加えることによって加えない場合と比較して2倍以上活性が向上したことが分かる。しかも、効果はわずかな添加量で現れる。

CuO-SiO₂触媒において、今回の塩基性化合物による処理は既知のZnOやCr₂O₃の添加と同じく銅のシントリングを防止する効果であると考えられる。

Table 2 Effect of basic compounds on ACP hydrogenation activities in batch wise reaction

Cat.	CuO-SiO ₂	CuO-SiO ₂
Basic Compounds	0.1-0.8wt%	none
relative activities	2.5	1.0

Experimental conditions : 180°C, 1MPa
catalyst reduction : 180°C

近年、CuO-SiO₂触媒に対する塩基性化合物による処理に関する研究が報告される様になった (Fig. 3)⁴⁾。報告にはCuO-SiO₂に添加する塩基性化合物の含量をFig. 3の(1)から(5)まで増加させると、測定されるTPR (昇温還元)のピーク温度が256 から335 まで上昇すると記載されている。

このことから、我々の特定の塩基性化合物で処理されたCuO-SiO₂触媒は低温還元において還元される速度が、処理されていない触媒と比較すると遅いことが示され、シントリングに対して耐性があること

がこのキャラクタリゼーションによって間接的に示されたことになる。以上のことから、このような顕著な活性向上効果が得られたことによって、特定の塩基性化合物による銅のシンタリング防止効果が新たに見出され、触媒の高活性化を実現することができたものとする。

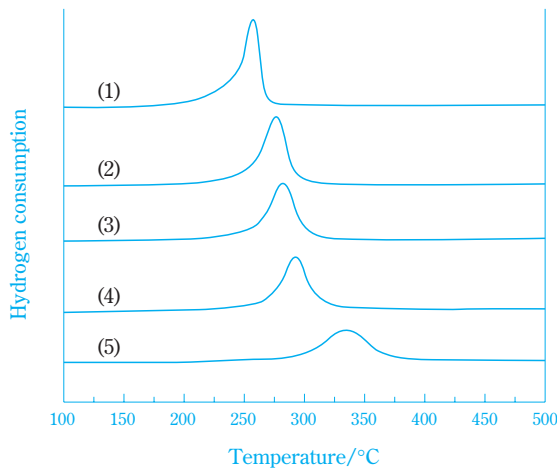


Fig. 3 Effect of basic compounds on TPR of CuO-SiO₂¹⁴⁾

(2) 選択性の向上

既に述べた様にACPの水素化においては、ベンゼン核の水素化が生じない様な触媒が選ばれている。また、触媒が酸性を持つとベンジル位の水素化分解が生じ、EBが副生する(式1)。EBはαPEの水素化分解によって副生する(式2)。ACPからαPEを選択

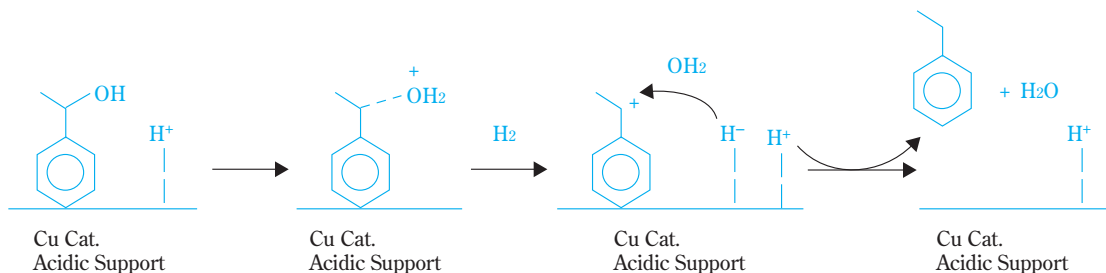
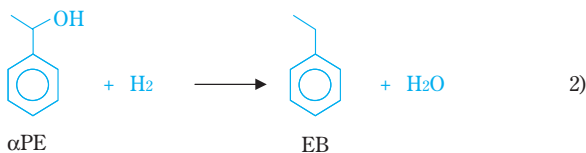
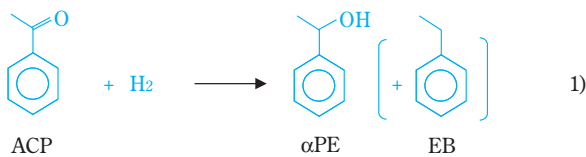


Fig. 4 Scheme of hydrogenolysis of α-phenyl ethanol

率良く得るためには、酸性を持たない銅系の触媒の開発が必要である。

CuO-ZnO触媒は田部らの報告によれば¹⁵⁾、Zn - O結合の電荷のバランスはZn上で正電荷リッチとなりルイス酸性を現すとされている。そのためEBが副生すると考えられる。また、CuO-Cr₂O₃触媒は1-ブテンの異性化反応が生じる程度の酸強度を発現すると報告がある¹⁶⁾。これらの触媒を用いると、ベンジル位のヒドロキシ基は特に水素化分解を受けやすい。一般に液相でのC - O結合の水素化分解では触媒に加えて酸の存在によって促進されることが多い¹⁷⁾(Fig. 4)

以上の検討から銅系の触媒で強い酸性を有しないSiO₂を担体とするCuO-SiO₂を基本として、特定の塩基性化合物を用いる処理を行い、高選択率な塩基性のCuO/SiO₂触媒を開発することを目指した。

この触媒を用いて固定床液相流通反応でACPの水素化を行うと、Table 3の通り新規触媒は従来の触媒と比較して高活性でEBの副生しにくい高選択性を示した。

Table 3 Comparison of EB by-product between Conventional Cat. and New Cat. of hydrogenation

	Conventional Cat. CuO-Cr ₂ O ₃	New Cat. CuO-SiO ₂
ACP Conversion (%)	84.0	89.2
mass flow ratio	1.0	2.0
αPE Selectivity (%)	94.1	99.9
EB Selectivity (%)	2.9	0.01

Experimental conditions : 180°C, 2.4MPa,
Pellet, catalyst reduction : 180°C

Table 3に示した通り、触媒を塩基性化合物で処理することによって副生EBの量は極めて低下した。

また、Table 3のデータにおいて新規CuO-SiO₂触媒では従来型CuO-Cr₂O₃触媒における原料流量の2倍となっているが、このことから高活性化していることが分かる。

活性の向上については、触媒調製法に特徴があることも効果を現しているが、触媒をペレット成型する方法にも特徴があることも効果を現していると考えている。

銅系触媒のペレット化については従来困難とされてきたが^{18) - 20)}、バインダーや成型方法の工夫により、シンプルな液相固定床での使用に耐えられる強度を有する工業触媒に仕上げることができた。

2. 新規プロセスの開発

小実験で開発した新規触媒を用いて性能を実証するためにベンチ試験を行った。装置は1mの単管2本を備えた固定床低圧水素化設備であり、1年間のライフ試験で気液固相反応のエンジニアリングデータを測定し、実設備へのスケールアップを行った。Fig. 5に示した通り、触媒の活性を現す速度定数は約1000時間までの間は初期失活を示したが、その後は緩やかな活性低下に移行した。しかし、8000時間の間ACPの転化率はほぼ95%を維持し、試験の結果、触媒寿命は目標を達成した。また、得られた反応液中には後工程へ影響を及ぼす不純物のないことも確認した。

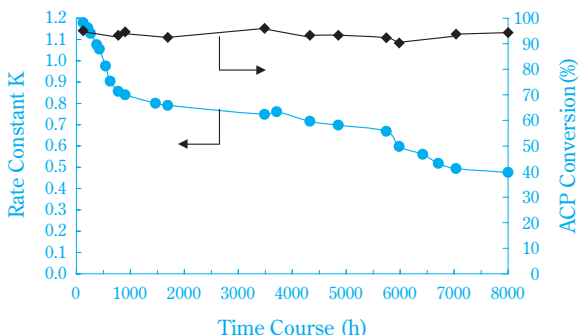


Fig. 5 Rate constant and conversion of ACP hydrogenation (Bench scale test)

新規触媒の開発により、触媒活性が向上し、プロセスの運転圧力が低下したため、反応設備は非常にコンパクトになった。従来の技術（運転圧力は8.4MPa）に比較して、新規水素化プロセスは1~3MPaで運転でき、1. 低圧水素を高圧に圧縮する加圧コンプレッサーが不要となった。ACPに対する過剰水素も不要となり、2. リサイクル水素を圧縮する加圧コンプレッサーも必要ない。以上のことから新規プロセス (Fig. 6) はエネルギーコストの低い、環境に配慮したプロセスに仕上げることができた。

次に設備については、上記の通り、1. 加圧コンプレッサーが必要なくなったことと、さらに反応開始前に触媒を還元処理する方法として、通常行われている気相還元を替えて、新規な液相での還元方法を

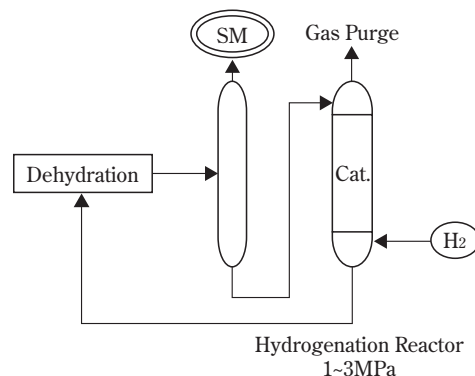


Fig. 6 Sumitomo ACP hydrogenation process

開発することができたため、前還元に必要な 2. 加熱水素ガスを供給するための設備が不要になった。新たに開発した液相による触媒の還元は触媒が液に接しているために伝熱が良好であり、シンタリングが起りにくい。また、従来の設備は反応器内の連続相が気相であったのに対して、新規設備は連続相を液相にし、液滞留時間を十分確保することによって、少ない触媒量で反応を完結させることができた。このことによって 3. ACP水素化反応器をコンパクト化することができた。以上のことにより低圧できわめて設備費の安価なプロセスの建設が可能になり、収率向上と合わせて、エネルギーコスト、設備費共に競争力の高いPO / SMプロセスを作ることができた。

3. PO / SMプロセスの国際的な競争力

新しく開発した新規ACP水素化プロセスは日本オキシラン(株)にライセンス供与し、1998年よりスタートした。同社では技術導入によってPO / SMプラントの競争力が向上するとともに能力増強にも成功し、増産メリットへの貢献もあった。本プロセスは現在も順調に稼働している。また、この新規ACP水素化技術はその競争力の強さを背景に海外にもライセンス供与を行った。今後もPO / SMプラントが新設される際には本技術のライセンス供与を続けていきたいと考えている。

我々は、これまでPO / SMプロセスにおける各種の技術開発を行って来ており、今回の新規ACP水素化プロセスの開発もその一環であり、当社および関連会社におけるPO / SMビジネスに大きく貢献するものと考えている。

おわりに

当社の新規アセトフェノン水素化技術はわずか1年間余りのベンチ試験において開発した技術である。実設備の流量はベンチ試験のおよそ10000倍以上で、

大幅なスケールアップを行ったが、当初の予定通りの成績を実設備で実現できた。このことは工業化に携わった多くのエンジニア達の技術のレベルの高さを物語っていると改めて感じている。今後も真のグローバルな技術でありつづけるためブラッシュアップに努力していきたいと考えている。

最後に、本触媒開発に当り、共同研究を実施いただいた日揮触媒化成(株)に感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 向山 光昭, “工業有機化学”, 第5版, 東京化学同人 (2004), p.289.
- 2) 石油学会編, “石油化学プロセス”, 講談社 (2001), p.125.
- 3) 辻 純平, 山本 純, 石野 勝, 奥 憲章, 住友化学, 2006-I, 4 (2006).
- 4) Halcon International Inc., U. S. Patent 3350422 (1966).
- 5) Shell, Eur. Patent 345856 (1989).
- 6) 神谷 佳男, 燃料協会誌, 1970, 603 (1970).
- 7) SRI Consulting, “PROPYLENE OXIDE” 2H (2003).
- 8) 住友化学(株), 特許3159010号 (2001).
- 9) Union Carbide, U. S. Patent 2575403 (1951).
- 10) 室井 高城, “工業貴金属触媒”, 幸書房 (2003), p.138.
- 11) P. N. Rylander, and Lillian Hasbrouck, *Engelhard Tech Bull.*, 8 (4), 148 (1968).
- 12) 触媒学会編, “触媒便覧”, 講談社 (2008), p.402.
- 13) BASF, WO2005058853 (2005).
- 14) Hua-Long Xu, Jun-Ming Du, Jing-Jing Huang and Wei Shen, *Huaxue Xuebao*, 65, 877 (2007).
- 15) 田部 浩三, 清山 哲郎, 笹木 和雄編 “金属酸化物と複合酸化物”, 講談社 (1978), p.407.
K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura and J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 1064 (1974).
- 16) N. E. Cross and H. F. Leach, *J. Catal.*, 21, 239 (1971).
- 17) 触媒学会編, “触媒講座”, Vol.8, 講談社 (1985), p.33.
S. Nishimura, T. Onoda and A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, 1356 (1960).
- 18) 尾崎 幸ほか編, “触媒調製化学”, 講談社 (1980), p.247.
- 19) 日揮化学(株), 特公昭37-16582 (1962), 特公昭40-4804 (1965).
- 20) 野沢 勲, 白崎 高保, 工業化学雑誌, 74, 569 (1971).

PROFILE



日比 卓男

Takuo HIBI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



岩永 清司

Kiyoshi IWANAGA

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



伊藤 真哉

Shinya ITO

住友化学株式会社
石油化学品研究所
(現職：日本オキシラン株式会社 製造課課長)



小池 弘文

Hirofumi KOIKE

日本オキシラン株式会社
千葉工場
主任技師
(現職：住友化学株式会社 千葉工場 主席技師)



奥 憲章

Noriaki OKU

住友化学株式会社
石油化学品研究所
(現職：ラービグ・リファイニング・アンド・
ペトロケミカル・カンパニー セクションヘッド)